

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 avril 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/24762 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷: A61K (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75508 Paris (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/02688 (81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Date de dépôt international: 28 septembre 2000 (28.09.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité: 99/12320 1 octobre 1999 (01.10.1999) FR (84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): CHODOROWSKI, Sandrine [FR/FR]; 2, avenue des Dix Cèrès, F-60300 Senlis (FR). QUINN, Francis, Xavier [FR/FR]; 25, rue Gay Lussac, F-75005 Paris (FR). SANCHEZ, Clément [FR/FR]; 9, résidence Château de Courcelles, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR).

Publiée:

— Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING UV RADIATION STABILITY OF PHOTSENSITIVE SUNSCREEN FILTERS

(54) Titre: PROCEDE POUR AMELIORER LA STABILITE VIS-A-VIS DU RAYONNEMENT UV DE FILTRES SOLAIRES PHOTSENSIBLES

(57) Abstract: The invention concerns a method for improving the UV radiation stability of a photosensitive sunscreen filter, which consists in incorporating said filter in a substance produced by sol-gel process from at least a silicon alkoxide and at least a surfactant. The invention also concerns a photostable substance comprising in combination a sunscreen filter and a light stabilizing substance produced by sol-gel process containing at least a silicon alkoxide and at least a non-ionic surfactant, and a cosmetic and/or dermatological composition comprising in a cosmetically and/or dermatologically acceptable support, an efficient amount of a photostable substance. Said cosmetic and/or dermatological composition is particularly designed to protect the skin and/or keratinous materials, against ultraviolet radiation.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV d'un filtre solaire photosensible, comprenant l'incorporation dudit filtre à un matériau élaboré par voie sol-gel à partir d'au moins un alcoxyde de silicium et d'au moins un tensioactif. Elle vise aussi un matériau photostable qui comprend l'association d'un filtre solaire photosensible et d'un matériau photostabilisant élaboré par voie sol-gel incluant au moins un alcoxyde de silicium et au moins un tensioactif non ionique, ainsi qu'une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, une quantité efficace d'un matériau photostable. Cette composition cosmétique et/ou dermatologique est destinée principalement à la protection de la peau et/ou des matières kératiniques contre le rayonnement ultraviolet.

WO 01/24762 A2

PROCÉDÉ POUR AMÉLIORER LA STABILITÉ VIS-À-VIS DU RAYONNEMENT UV DE FILTRES SOLAIRES PHOTO- SENSIBLES.

La présente invention concerne un procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV d'un filtre solaire sensible au rayonnement UV. Elle concerne aussi un matériau photostable ainsi qu'une composition cosmétique et/ou dermatologique contenant un tel matériau.

5 On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connues sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du
10 bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au
15 rayonnement solaire. Les rayons UV-A sont plus pénétrants que les UV-B et provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions
20 phototoxiques ou photoallergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Ainsi, dans le but d'assurer une protection de la peau et des matières kératiniques contre le rayonnement UV, on utilise généralement des compositions antisolaires comprenant des filtres actifs dans l'UV-A et des
25 filtres actifs dans l'UV-B.

Dans cette optique, une famille bien connue de filtres actifs dans l'UV-A et particulièrement intéressante est constituée par les dérivés du dibenzoylméthane et notamment, le 4-t-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane commercialisé par la société HOFFMANN-LAROCHE sous la dénomination "PARSOL® 1789". De même, une famille de filtres actifs dans l'UV-B particulièrement intéressante est actuellement constituée par les dérivés de l'acide cinnamique, et notamment le p-cinnamate de 2-éthylhexyle commercialisé par la société HOFFMANN-LAROCHE sous la dénomination "PARSOL® MCX".

Or, les filtres solaires tels que le Parsol® 1789 et le Parsol® MCX, présentent un problème majeur de sensibilité au rayonnement UV. En effet, il se trouve que les dérivés du dibenzoylméthane sont des produits relativement sensibles au rayonnement ultraviolet. Ils présentent une fâcheuse tendance à se dégrader plus ou moins rapidement sous l'action de ces derniers. Ainsi, cette sensibilité photochimique des dérivés du dibenzoylméthane face au rayonnement ultraviolet auquel ils sont par nature destinés à être soumis, ne permet pas de garantir une protection constante durant une exposition solaire prolongée, de sorte que, de façon contraignante, des applications répétées à intervalles de temps réguliers et rapprochés doivent être effectuées par l'utilisateur pour obtenir une protection efficace de la peau contre le rayonnement UV. Il en va de même pour les dérivés de l'acide cinnamique.

Par conséquent, on a cherché à réduire la sensibilité au rayonnement UV de ces filtres (désignés dans la suite du présent document par filtres photosensibles), mais on se heurte alors à de nombreux problèmes de formulation. Par exemple, un filtre photosensible particulier peut ne pas être formulable avec certains autres produits actifs, nécessitant à chaque fois le développement d'une nouvelle formulation. De même, un filtre photosensible peut ne pas être formulable avec certains autres filtres, par exemple, le Parsol® 1789 (filtre UV-A) et le Parsol® MCX (filtre UV-B). Par ailleurs, ces filtres solaires photosensibles ont un effet protecteur nécessairement limité dans le temps et pour compenser leur sensibilité au rayonnement UV, il faut en inclure des quantités importantes dans les formulations sans que cela suffise pour autant à résoudre le problème.

Ce problème de sensibilité au rayonnement UV de filtres so-

lares est bien connu de l'homme de métier. En particulier, la demande de brevet PCT numéro WO 98/31333 divulgue l'incorporation d'un filtre solaire dans un matériau élaboré par voie sol-gel, mais celle-ci présente les inconvénients majeurs suivants. L'inclusion du filtre en quantité efficace dans un matériau tel qu'il est décrit dans ce document, entraîne des incompatibilités importantes sur le plan de la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV.

La Demanderesse a trouvé de façon surprenante qu'en associant un filtre solaire photosensible à un matériau élaboré par voie sol-gel comprenant au moins un alcoxyde de silicium et au moins un tensioactif, on obtenait un matériau ayant une stabilité améliorée vis-à-vis du rayonnement UV. Le matériau photostable et les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques qui comprennent une quantité efficace de ce matériau sont filmifiabiles avec un toucher agréable et présentent une très bonne rémanence à l'eau, pure ou saline, et aux huiles cosmétiques polaires et apolaires.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV d'un filtre photosensible, qui comprend l'incorporation du filtre dans un matériau élaboré par voie sol-gel à partir d'au moins un alcoxyde de silicium et d'au moins un tensioactif.

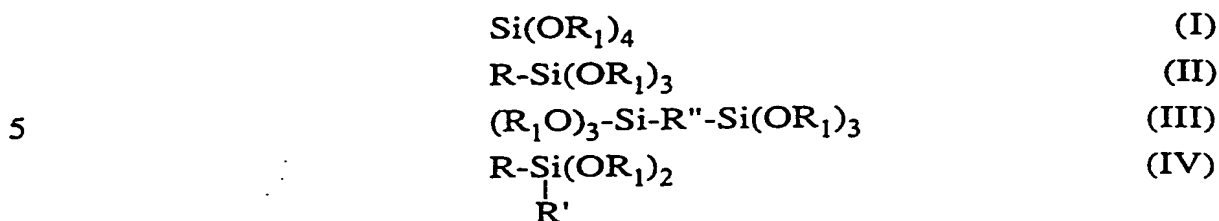
Un autre objet consiste en un matériau photostable comprenant un filtre photosensible associé à un matériau photostabilisant élaboré par voie sol-gel à partir d'au moins un alcoxyde de silicium et d'au moins un tensioactif.

La présente invention a encore pour objet une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant une quantité efficace d'un matériau photostable selon l'invention.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des divers exemples qui suivent.

Selon la présente invention, le procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV d'un filtre solaire photosensible, comprend l'incorporation dudit filtre dans un matériau élaboré par voie sol-gel incluant :

(a) au moins un alcoxyde de silicium choisi parmi ceux répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

10 R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C_{1-30} , de préférence en C_{1-6} ;

R et R' , indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ;

15 R'' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène, un groupe arylène substitué ou non, ledit groupe R'' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ;

(b) au moins un solvant,

(c) au moins un tensioactif et

20 (d) de l'eau.

Parmi les groupes cosmétiquement ou dermatologiquement actifs qui peuvent être portés par les groupes R , R' et R'' , on peut mentionner, par exemple, un groupe colorant, un groupe photochromique, un groupe favorisant l'adhérence sur les matières kératiniques comme des groupes de type phosphates, phosphonates, acide phosphonique, amide, 25 uréthane, uréido, hydroxy, carboxy, thiol, acide aminé ou polypeptide, un groupe anti-radicaux libres ou un groupe porteur de vitamine.

Parmi les alcoxydes de silicium définis ci-dessus, on préfère tout particulièrement le tétraéthoxysilane et le méthyltriéthoxysilane.

30 Les tensioactifs pouvant être utilisés dans la présente invention sont tous les composés chimiquement compatibles avec l'alcoxyde de silicium, le solvant et le filtre solaire photosensible.

De préférence, le tensioactif est un tensioactif non-ionique généralement choisi parmi les alcools, les alkylphénols ou les acides gras 35 polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, à chaîne grasse

comportant de 6 à 32 atomes de carbone, de préférence de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène étant compris entre 2 et 100, de préférence entre 2 et 50 et le nombre de groupements glycérol étant compris entre 2 et 30.

5 On peut également citer comme tensioactif non-ionique, les copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène; les condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les amides gras polyglycérolés comportant de préférence 1 à 5 groupements
10 glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitanne éthoxylés avec 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acide gras de sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglucosides, les dérivés carbamates ou amides de N-alkylglu-
15 amines, les aldobionamides, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkylamines ou de N-acylamidopropyl-morpholine.

Parmi les tensioactifs mentionnés ci-dessus, on préfère utiliser tout particulièrement un 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol polyéthoxy-
20 lé. Ce dernier est commercialisé sous le nom de Triton® X100 chez Rohm & Haas.

La quantité de tensioactif utilisé dans la présente invention dépendra de sa solubilité dans le mélange alcoxyde/solvant/eau. Le rapport en poids du tensioactif à l'alcoxyde de silicium varie généralement de 0,01 % à 99 %, de préférence de 1 % à 60 %.

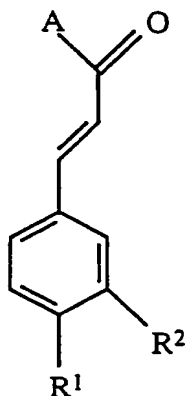
25 Parmi les filtres solaires photosensibles utilisables selon l'invention, on peut citer les dérivés du dibenzoylméthane et les dérivés de l'acide cinnamique. Parmi les dérivés du dibenzoylméthane, on peut mentionner sans s'y limiter :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- 30 - le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- 35 - le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,

- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- 5 - le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane disponible dans le commerce sous la
10 dénomination PARSOL® 1789 auprès de la société HOFFMANN-LAROCHE.

Comme autre filtre photosensible, on peut utiliser des dérivés de l'acide cinnamique choisis parmi ceux répondant à la formule générale
15 suivante :



25 dans laquelle :

A représente :

- un groupe OR^3 , R^3 étant choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe phytyle ou benzyle, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux,
30 un ion ammonium,

ou

- un groupe NHR^4 , R^4 étant choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe phytyle ou benzyle, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ;

35 R^1 représente un groupe choisi parmi H, OH, alcoxy en C_1-C_6 , de préféren-

ce méthoxy, un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé;

R^2 représente un groupe choisi parmi H, OH, alcoxy en C_1 - C_6 , de préférence méthoxy.

5 De préférence, le filtre photosensible de cette famille est le p-cinnamate de 2-éthylhexyle que l'on trouve dans le commerce sous la dénomination de "PARSOL® MCX" de la société HOFFMANN-LAROCHE.

10 Le filtre solaire photosensible est présent dans le sol en une quantité allant de 0,1 % en poids jusqu'à sa limite de solubilité dans le sol, le pourcentage étant exprimé par rapport au poids de l'alcoxyde de silicium. De préférence, le filtre solaire photosensible est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids à 10 % en poids par rapport au poids de l'alcoxyde de silicium.

15 Le solvant que l'on utilise dans la présente invention est de préférence un alcool inférieur, linéaire ou ramifié, mieux encore l'éthanol.

La quantité de solvant utilisé dans la présente invention varie de 1 % en poids à 85 % en poids par rapport au poids du sol.

20 Enfin, la quantité d'eau utilisée dans le matériau doit être suffisante pour obtenir une hydrolyse totale ou partielle de l'alcoxyde de silicium.

Le pH de l'eau de l'hydrolyse se situe de préférence dans l'intervalle allant de 1 à 4, mieux encore dans l'intervalle allant de 1 à 2.

25 La présente invention concerne aussi un matériau photostable comprenant un filtre solaire photosensible associé à un matériau photostabilisant élaboré par voie sol-gel incluant :

- (a) au moins un alcoxyde de silicium,
- (b) au moins un solvant,
- (c) au moins un tensioactif non ionique et
- (d) de l'eau.

30 Par matériau photostable, on entend un matériau présentant une stabilité améliorée vis-à-vis du rayonnement UV.

Tous les constituants (a), (b), (d) et le filtre solaire photosensible du matériau photostable sont tels que décrits ci-dessus.

35 Les tensioactifs non ioniques convenant dans le matériau photostable selon la présente invention sont notamment choisis parmi les

alcools, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, à chaîne grasse comportant de 6 à 32 atomes de carbone, de préférence de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène étant compris
5 entre 2 et 100, de préférence entre 2 et 50 et le nombre de groupements glycérol étant compris entre 2 et 30.

On peut également citer comme tensioactifs non ioniques, les copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène; les condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras
10 polyéthoxylés ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les amides gras polyglycérolés comportant de préférence 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitane éthoxylés avec 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters
15 d'acide gras de sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglucosides, les dérivés carbamates ou amides de N-alkylglucamines, les aldobionamides, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkylamines ou de N-acylamidopropyl-morpholine.

Parmi les tensioactifs mentionnés ci-dessus, on préfère utiliser
20 tout particulièrement un 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol polyéthoxylé. Ce dernier est commercialisé sous le nom de Triton® X100 chez Rohm & Haas.

Pour obtenir de préférence l'effet de photostabilisation le meilleur, les constituants du matériau photostable selon l'invention sont
25 ajoutés de la manière suivante. On ajoute à un solvant l'alcoxyde de silicium, puis dans l'ordre indiqué ci-après :

- (1) le tensioactif non ionique,
- (2) le filtre solaire photosensible, et
- (3) l'eau.

30 Le matériau photostable ainsi obtenu peut être séché et broyé, et remis en contact avec un autre alcoxyde de silicium et/ou un solvant et de l'eau pour effectuer un traitement de surface de la poudre. On obtient alors une couche supplémentaire qui améliore encore la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV.

Un objet supplémentaire de la présente invention est une composition cosmétique et/ou dermatologique, comprenant dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, une quantité efficace d'un matériau photostable selon l'invention.

5 Cette composition cosmétique et/ou dermatologique comprend le matériau photostable selon l'invention en une quantité efficace allant de 1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 1 % en poids à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 La composition cosmétique et/ou dermatologique peut se présenter sous la forme d'un sol filmifiable, applicable directement sur la peau pour assurer sa protection contre le rayonnement ultraviolet. Cette application peut se faire, par exemple, au moyen d'un spray.

15 De préférence, le matériau photostable selon l'invention est séché et broyé, et ajouté sous forme de particules dans une composition cosmétique et/ou dermatologique. La taille moyenne des particules obtenues après séchage et broyage du matériau photostable, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 50 μm , de préférence de 0,1 à 20 μm , mieux encore de 0,1 à 10 μm .

20 Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques visées par la présente invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, hydrosolubles, liposolubles ou insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés, différents des filtres solaires photosensibles définis ci-dessus. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi
25 les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4 367 390, EP0863145, EP0517104, EP0570838, EP0796851, EP0775698, EP0878469, EP0933376 et EP0893119, les dérivés de la benzophénone, les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole, les
30 dérivés de méthylène-bis(hydroxyphénylbenzotriazole) tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 5 237 071, US 5 166 355, GB2303549, DE19726184 et EP0893119, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères hydrocarbonés filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665, ainsi que les dérivés de bis(benzoazolyle) tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP0669323 et
35

US 2 463 264.

Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

- l'acide p-aminobenzoïque,
- 5 le p-aminobenzoate éthoxylé (25 moles),
- le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,
- le p-aminobenzoate d'éthyle N-propoxylé,
- le p-aminobenzoate de glycérol,
- le salicylate d'homomenthyle,
- 10 le salicylate de 2-éthylhexyle,
- le salicylate de triéthanolamine,
- le salicylate de 4-isopropylbenzyle,
- l'anthranilate de menthyle,
- le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle,
- 15 le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle,
- l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique et ses sels,
- le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-bornan-2-one-méthyl-sulfate,
- la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,
- 20 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,
- la 2,4-dihydroxybenzophénone,
- la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,
- la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,
- la 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,
- 25 la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,
- l'acide α -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels,
- la 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels,
- le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,
- le 3-benzylidène-d,l-camphre,
- 30 l'acide urocanique,
- la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
- la 2-[(p-(tertibutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine,
- 35 la 2,4-bis {[4-(2-éthylhexyloxy)-2-hydroxy]phényl}-6-(4-

méthoxyphényl)-1,3,5-triazine (TINOSORB®, CIBA GEIGY),
le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl]-
benzyl]-acrylamide,

l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfo-
nique ainsi que ses sels solubles,

les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate,

les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole tel que le Dro-
métrizole-Trisiloxane,

le [2,2'-méthylène-bis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-té-
traméthylbutyl)phénol] sous forme solubilisée telle que le pro-
duit vendu sous la dénomination MIXXIM® BB/100 par la
Société FAIRMOUNT CHEMICAL, ou bien sous forme insolu-
ble micronisée telle que le produit vendu sous la dénomination
TINOSORB® M par la société CIBA GEIGY,

le [2,2'-méthylène-bis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(méthyl)-
phénol] sous forme solubilisée telle que le produit vendu sous la
dénomination MIXXIM® BB/200 par la Société FAIRMOUNT
CHEMICAL.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir
des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau (agents au-
tobronzants) tels que, par exemple, de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'in-
vention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopig-
ments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm
et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés
ou non, comme par exemple, des nanopigments d'oxyde de titane (amor-
phe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase) de fer, de zinc, de zirco-
nium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus
en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayon-
nement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine
et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalli-
ques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les deman-
des de brevets EP-A-0 518 772 et EP-A-0 518 773.

Les compositions conformes à la présente invention peuvent
comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques, notamment

choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35 °C.

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (vaseline) ; végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination "Finsolv TN" par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras éthoxylés ou propoxylés ; siliconées (cyclométhicone de préférence à 4 ou 5 atomes de silicium, polydiméthylsiloxane ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et les gommes de silicone comme, par exemple, un dérivé de polydiméthylsiloxane.

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de métier, en particulier celles destinées à la préparation d'émul-

sions de type huile-dans-l'eau ou eau-dans-l'huile.

Cette composition cosmétique et/ou dermatologique peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, ou sous la forme d'un gel ou d'un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

De préférence, les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-l'eau.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 e FR 2 416 008).

La composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'invention est utilisée comme composition protectrice de la peau ou des matières kératiniques, contre les rayons ultraviolets, comme composition antiso- laire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de sham- poing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ioni- que, et peut constituer, par exemple, une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampoing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffant ou traitant, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou dé- coloration des cheveux.

Les exemples sont donnés à titre illustratif de la présente inven- tion et ne sont conçus en aucune manière pour être limitatifs.

30 Exemple 1

On synthétise un matériau par voie sol-gel à partir de :

Tétraéthoxysilane (TEOS)	1,8 g
Ethanol absolu	13,6 g
Eau (HCl 0,01 N)	1,0 g
Triton® X-100	0,6 g

Parsol® 1789 0,04 g
le tétraéthoxysilane provenant de la société Fluka, le Parsol® 1789 étant commercialisé par la société HOFFMANN-LAROCHE, et le Triton® X-100 étant commercialisé par la société Rohm & Haas.

- 5 On ajoute le TEOS à l'éthanol sous agitation. On ajoute ensuite le Triton® X-100 sous agitation, puis le Parsol® 1789, toujours sous agitation. Aucune incompatibilité entre les composants n'est observée. On agite le mélange pendant 5 minutes. On ajoute l'eau (HCl 0,01 N) et on agite pendant 60 minutes à 30 °C. On laisse revenir le mélange à température
10 ambiante sous agitation. Le matériau est prêt à l'emploi.

Exemple 2

On synthétise un matériau par voie sol-gel à partir de :

- | | | |
|----|---|---------|
| | Tétraéthoxysilane (TEOS) | 1,8 g |
| 15 | Ethanol absolu | 14,43 g |
| | Eau (HCl 0,1 N) | 1,5 g |
| | Triton® X-100 | 0,6 g |
| | Parsol® 1789 | 0,05 g |
| | Méthyltriéthoxysilane (MTES) | 3,2 g |
| 20 | le tétraéthoxysilane provenant de la société Fluka, le Parsol® 1789 étant commercialisé par la société HOFFMANN-LAROCHE, le Triton® X-100 étant commercialisé par la société Rohm & Haas, et le méthyltriéthoxysilane étant commercialisé par la société Interchim. | |

- 25 On ajoute le TEOS à l'éthanol sous agitation. On ajoute ensuite le Triton® X-100 sous agitation, puis le Parsol® 1789, toujours sous agitation. On agite le mélange pendant 5 minutes. On ajoute de l'eau (HCl 0,01 N) et on agite le mélange pendant 30 minutes à 48 °C. On laisse revenir le mélange à température ambiante sous agitation. Le sol ainsi obtenu est placé dans une étuve ventilée, à 50 °C, pendant 24 heures. On obtient alors un
30 solide blanc que l'on broie afin d'obtenir une poudre blanche.

Par ailleurs, on prépare un sol à partir du MTES. Pour cela, on mélange le MTES, l'éthanol et l'eau à température ambiante et on agite le mélange pendant 1 heure à température ambiante. Ensuite, on dissout 500 mg de la poudre obtenue plus haut dans ce sol préparé à partir du MTES. Ce nouveau sol contenant de la poudre est prêt à l'emploi.

Essais de stabilité vis-à-vis du rayonnement UV

On a ensuite réalisé des essais de stabilité vis-à-vis du rayonnement UV du Parsol® 1789 en irradiant les matériaux obtenus dans les exemples 1 et 2 ainsi que, à titre de comparaison, des matériaux comportant le Parsol 1789 mais sans tensioactif.

Les matériaux sont déposés sur des plaques de verre (lames de microscope). Il se forme des films sur les plaques après évaporation des composants volatiles du mélange. Le temps de séchage des films est rapide, c'est-à-dire entre 1 et 3 minutes.

On irradie alors les films obtenus, dans les conditions suivantes :

- Energie de la lampe UV-A = 19 mW/cm²,
- Energie de la lampe UV-B = 0,6 mW/cm²,
- Temps d'irradiation = 20 minutes.

Ces conditions correspondent à environ 1 heure d'ensoleillement.

La photodégradation est suivie par spectrophotométrie d'absorption ou par HPLC. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau

Matériaux étudiés	Filmification	Photodégradation au bout de 20 minutes d'irradiation
TEOS	non	-
MTES/TEOS 40/60 (en moles)	oui	70 %
MTMS	oui	55 %
TEOS-3,7 % Triton® X-100 (exemple 1)	oui	25 % (± 2 %)
TEOS-3,7 % Triton® X-100/MTES (exemple 2)	oui	20 % (± 2 %)

MTMS : méthyltriméthoxysilane.

D'après ce tableau, les matériaux selon la présente invention présentent une meilleure stabilité vis-à-vis du rayonnement UV par rapport aux matériaux ne contenant pas de tensioactif. De plus, on a observé une rémanence à l'eau, pure ou saline, et aux huiles cosmétiques polaires et apolaires, de tous les matériaux étudiés.

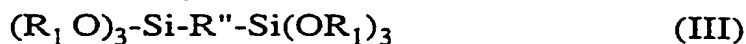
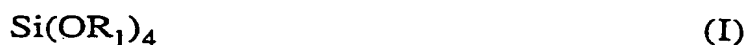
5

REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV d'un filtre solaire photosensible, caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation dudit filtre dans un matériau photostabilisant élaboré par voie sol-gel à partir d'au moins un alcoxyde de silicium et d'au moins un tensioactif.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau photostabilisant élaboré par voie sol-gel comprend au moins un alcoxyde de silicium, au moins un tensioactif, au moins un solvant et de l'eau.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alcoxyde de silicium est choisi parmi ceux répondant aux formules suivantes :



dans lesquelles :

R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C_{1-30} , de préférence en C_{1-6} ;

R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ;

R'' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène, un groupe arylène substitué ou non, ledit groupe R'' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif.

4. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'alcoxyde de silicium est choisi dans l'ensemble constitué par le tétra-éthoxysilane et le méthyltriéthoxysilane.

5. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le tensioactif est un tensioactif non-ionique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le ten-

sioactif non-ionique est choisi parmi les alcools, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, à chaîne grasse comportant de 6 à 32 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène, oxyde de propylène étant compris entre 2 et 100 et le
5 nombre de groupements glycérol étant compris entre 2 et 30 ; les copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène ; les condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ; les amides gras polyglycérolés ; les amines grasses polyéthoxylées ; les esters d'acides gras du sorbitanne éthoxylés ; les esters d'acides
10 gras de sucrose ou du polyéthylèneglycol ; les alkylpolyglucosides ; les dérivés amides ou carbamates de N-alkylglucamine, les aldobionamides et les oxydes d'amines.

7. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le tensioactif est un 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol polyéthoxylé.
15

8. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le tensioactif est présent en une quantité allant de 0,01 % à 99 % en poids, et de préférence de 10 % à 60 % en poids, par rapport à l'alcoxyde de silicium.

9. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est choisi dans l'ensemble constitué par les dérivés du dibenzoylméthane et les dérivés de l'acide cinnamique.
20

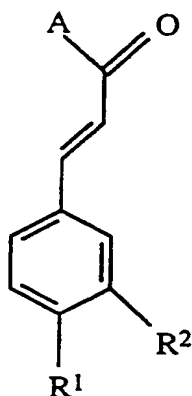
10. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre photosensible est choisi parmi :
25

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- 30 - le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- 35 - le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,

- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

11. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est choisi parmi les dérivés de l'acide cinnamique répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

A représente :

- un groupe OR^3 , R^3 étant choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe phytyle ou benzyle, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux, un ion ammonium,

ou

- un groupe NHR^4 , R^4 étant choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe phytyle ou benzyle, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ;

R^1 représente un groupe choisi parmi H, OH, alcoxy en C_1-C_6 , de préférence méthoxy, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé;

R^2 représente un groupe choisi parmi H, OH, alcoxy en C_1-C_6 , de préférence méthoxy.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le

filtre solaire photosensible est le p-cinnamate de 2-éthylhexyle.

14. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids jusqu'à sa limite de solubilité dans le sol, par rapport au poids de l'alcoxyde de silicium.

15. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids à 10 % en poids par rapport au poids total de l'alcoxyde de silicium.

16. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le solvant est un alcool.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'alcool est un alcool inférieur, linéaire ou ramifié.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'alcool est l'éthanol.

19. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le solvant est présent en une quantité allant de 1 à 85 % en poids par rapport au poids total du matériau.

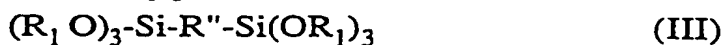
20. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le pH de l'eau de l'hydrolyse se situe dans l'intervalle allant de 1 à 4.

21. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le pH de l'eau de l'hydrolyse se situe dans l'intervalle allant de 1 à 2.

22. Matériau photostable, caractérisé en qu'il comprend un filtre solaire photosensible associé à un matériau photostabilisant élaboré par voie sol-gel incluant :

- (a) au moins un alcoxyde de silicium,
- (b) au moins un solvant,
- (c) au moins un tensioactif non ionique et
- (d) de l'eau.

23. Matériau photostable selon la revendication 22, caractérisé en que l'alcoxyde de silicium est choisi parmi ceux répondant aux formules suivantes :



5

dans lesquelles :

R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C_{1-30} , de préférence en C_{1-6} ;

10 R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ;

15 R'' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène, un groupe arylène substitué ou non, ledit groupe R'' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif.

24. Matériau photostable selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que l'alcoxyde de silicium est choisi dans l'ensemble constitué par le tétra-éthoxysilane et le méthyltriéthoxysilane.

20 25. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que le tensioactif non-ionique est choisi parmi les alcools, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, à chaîne grasse comportant de 6 à 32 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène, oxyde de propylène étant compris entre 2 et 100 et le nombre de groupements
25 glycérol étant compris entre 2 et 30 ; les copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène ; les condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ; les amides gras polyglycérolés ; les amines grasses polyéthoxylées ; les esters d'acides gras du sorbitanne éthoxylés ; les esters d'acides gras de sucrose ou du polyéthylène-
30 glycol ; les alkylpolyglucosides ; les dérivés amides ou carbamates de N-alkylglucamine, les aldobionamides et les oxydes d'amines.

26. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, caractérisé en ce que le tensioactif est un 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol polyéthoxylé.

35 27. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendica-

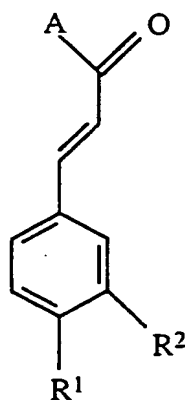
tions 22 à 26, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est choisi dans l'ensemble constitué par les dérivés du dibenzoylméthane et les dérivés de l'acide cinnamique.

28. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé en ce que le filtre photosensible est choisi parmi :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

29. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 28, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

30. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est choisi parmi les dérivés de l'acide cinnamique répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

A représente :

- un groupe OR^3 , R^3 étant choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe phytyle ou benzyle, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, ramifié
5 ou cyclique, saturé ou insaturé, un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux, un ion ammonium,

ou

- un groupe NHR^4 , R^4 étant choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe phytyle ou benzyle, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, rami-
10 fié ou cyclique, saturé ou insaturé ;

R^1 représente un groupe choisi parmi H, OH, alcoxy en C_1-C_6 , de préférence méthoxy, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé;

R^2 représente un groupe choisi parmi H, OH, alcoxy en C_1-C_6 , de préférence méthoxy.
15

31. Matériau photostable selon la revendication 30, caractérisé en ce que le filtre solaire photosensible est le p-cinnamate de 2-éthylhexyle.

32. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 31, caractérisé en ce que le solvant est un alcool.
20

33. Matériau photostable selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'alcool est un alcool inférieur, linéaire ou ramifié.

34. Matériau photostable selon la revendication 33, caractérisé en ce que l'alcool est l'éthanol.

35. Matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 34, caractérisé en ce que l'on ajoute à un solvant l'alcoxyde de silicium, puis dans l'ordre suivant le tensioactif non ionique, le filtre solaire photosensible et l'eau.
25

36. Matériau photostable selon la revendication 35, caractérisé en ce qu'il est séché et broyé, et remis en contact avec un autre alcoxyde de silicium et/ou un solvant et de l'eau.
30

37. Composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant un filtre photosensible au rayonnement UV, caractérisée en ce qu'elle comprend dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, une quantité efficace d'un matériau photostable selon l'une
35

quelconque des revendications 22 à 36.

38. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 37, caractérisée en ce que l'on peut ajouter en outre un additif choisi parmi les filtres solaires différents des filtres solaires photosensibles, les agents de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau, des pigments, des corps gras, des solvants organiques, des épaississants, des adoucissants, des antioxydants.

39. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 37 ou 38, caractérisée en ce que l'on ajoute le matériau photostable selon l'une quelconque des revendications 22 à 36 en une quantité efficace allant de 1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 1 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique et/ou dermatologique.

40. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 37 à 39, caractérisée en ce qu'elle comprend le matériau photostable sous la forme de particules obtenues par séchage et broyage.

41. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 37 à 40, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules obtenues par séchage et broyage du matériau photostable se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 50 μm , de préférence de 0,1 à 20 μm .

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 avril 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/24762 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷: A61K 7/42

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/02688

(22) Date de dépôt international:

28 septembre 2000 (28.09.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99/12320

1 octobre 1999 (01.10.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CHODOR-OWSKI, Sandrine [FR/FR]; 2, avenue des Dix Cors, F-60300 Senlis (FR). QUINN, Francis, Xavier [FR/FR]; 25, rue Gay Lussac, F-75005 Paris (FR). SANCHEZ, Clément [FR/FR]; 9, résidence Château de Courcelles, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR).

(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75508 Paris (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

14 juin 2001

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING UV RADIATION STABILITY OF PHOTSENSITIVE SUNSCREEN FILTERS

(54) Titre: PROCEDE POUR AMELIORER LA STABILITE VIS-A-VIS DU RAYONNEMENT UV DE FILTRES SOLAIRES PHOTSENSIBLES

(57) Abstract: The invention concerns a method for improving the UV radiation stability of a photosensitive sunscreen filter, which consists in incorporating said filter in a substance produced by sol-gel process from at least a silicon alkoxide and at least a surfactant. The invention also concerns a photostable substance comprising in combination a sunscreen filter and a light stabilizing substance produced by sol-gel process containing at least a silicon alkoxide and at least a non-ionic surfactant, and a cosmetic and/or dermatological composition comprising in a cosmetically and/or dermatologically acceptable support, an efficient amount of a photostable substance. Said cosmetic and/or dermatological composition is particularly designed to protect the skin and/or keratinous materials, against ultraviolet radiation.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé pour améliorer la stabilité vis-à-vis du rayonnement UV d'un filtre solaire photosensible, comprenant l'incorporation dudit filtre à un matériau élaboré par voie sol-gel à partir d'au moins un alcoxyde de silicium et d'au moins un tensioactif. Elle vise aussi un matériau photostable qui comprend l'association d'un filtre solaire photosensible et d'un matériau photostabilisant élaboré par voie sol-gel incluant, au moins un alcoxyde de silicium et au moins un tensioactif non ionique, ainsi qu'une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, une quantité efficace d'un matériau photostable. Cette composition cosmétique et/ou dermatologique est destinée principalement à la protection de la peau et/ou des matières kératiniques contre le rayonnement ultraviolet.

WO 01/24762 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/FR 00/02688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 31333 A (YISSUM UNIVERSITY) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application page 9 -page 10; claims 1,5,6,8,14,19,26	1,22
A	WO 98 44906 A (L'OREAL) 15 October 1998 (1998-10-15) page 3, line 7 - line 13; claims 1,3; example 6	22
A	WO 95 34624 A (CENTER FOR INNOVATIVE TECHNOLOGY) 21 December 1995 (1995-12-21) page 6, line 20 -page 7, line 25; claims 1,2	22
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2001

Date of mailing of the international search report

27/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/FR 00/02688

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 902 569 A (K. OSHIMA ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) column 27, line 45 - line 55; claim 1; example 2	22
P,A	WO 00 09652 A (SOL-GEL) 24 February 2000 (2000-02-24) claims 1,10,21; example 1	22
P,A	DATABASE WPI Week 200019 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-217914 XP002139353 "Composite powder object - useful as cosmetics, comprises a coat of metallic oxide gel powder containing ultraviolet absorber" & JP 2000 044450 A (NARISU KESHOHIN), 15 February 2000 (2000-02-15) abstract	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/FR 00/02688

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9831333	A	23-07-1998	AU 5573298 A EP 0973493 A US 6159453 A	07-08-1998 26-01-2000 12-12-2000
WO 9844906	A	15-10-1998	AU 717355 B AU 7055398 A BR 9808454 A CN 1251519 T EP 0971685 A HU 0002337 A JP 2000510167 T PL 336001 A	23-03-2000 30-10-1998 23-05-2000 26-04-2000 19-01-2000 28-12-2000 08-08-2000 05-06-2000
WO 9534624	A	21-12-1995	US 5817160 A	06-10-1998
US 5902569	A	11-05-1999	AU 701804 B AU 4890596 A CN 1183038 A EP 0814758 A JP 9100112 A WO 9628137 A	04-02-1999 02-10-1996 27-05-1998 07-01-1998 15-04-1997 19-09-1996
WO 0009652	A	24-02-2000	AU 5382599 A	06-03-2000
JP 2000044450	A	15-02-2000	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de internationale No

PCT/FR 00/02688

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 31333 A (YISSUM UNIVERSITY) 23 juillet 1998 (1998-07-23) cité dans la demande page 9 -page 10; revendications 1,5,6,8,14,19,26	1,22
A	WO 98 44906 A (L'OREAL) 15 octobre 1998 (1998-10-15) page 3, ligne 7 - ligne 13; revendications 1,3; exemple 6	22
A	WO 95 34624 A (CENTER FOR INNOVATIVE TECHNOLOGY) 21 décembre 1995 (1995-12-21) page 6, ligne 20 -page 7, ligne 25; revendications 1,2	22
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 902 569 A (K. OSHIMA ET AL) 11 mai 1999 (1999-05-11) colonne 27, ligne 45 - ligne 55; revendication 1; exemple 2	22
P,A	WO 00 09652 A (SOL-GEL) 24 février 2000 (2000-02-24) revendications 1,10,21; exemple 1	22
P,A	DATABASE WPI Week 200019 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-217914 XP002139353 "Composite powder object - useful as cosmetics, comprises a coat of metallic oxide gel powder containing ultraviolet absorber" & JP 2000 044450 A (NARISU KESHOHIN), 15 février 2000 (2000-02-15) abrégé	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De .de internationale No

PCT/FR 00/02688

Document brevet cité au rapport de recherch	Date de publication	Membre(s) de la famille de br vet(s)	Date de publication
WO 9831333 A	23-07-1998	AU 5573298 A EP 0973493 A US 6159453 A	07-08-1998 26-01-2000 12-12-2000
WO 9844906 A	15-10-1998	AU 717355 B AU 7055398 A BR 9808454 A CN 1251519 T EP 0971685 A HU 0002337 A JP 2000510167 T PL 336001 A	23-03-2000 30-10-1998 23-05-2000 26-04-2000 19-01-2000 28-12-2000 08-08-2000 05-06-2000
WO 9534624 A	21-12-1995	US 5817160 A	06-10-1998
US 5902569 A	11-05-1999	AU 701804 B AU 4890596 A CN 1183038 A EP 0814758 A JP 9100112 A WO 9628137 A	04-02-1999 02-10-1996 27-05-1998 07-01-1998 15-04-1997 19-09-1996
WO 0009652 A	24-02-2000	AU 5382599 A	06-03-2000
JP 2000044450 A	15-02-2000	AUCUN	